

## METHOD OF REDUCING METALLIC ION INCORPORATED INTO ORGANIC-INORGANIC HYBRID LOW MELTING POINT GLASS

Patent Number: JP2003313048

Publication date: 2003-11-06

Inventor(s): HAYAKAWA NAOYA; NIIDA HARUKI; YOKOO TOSHINOBU; TAKAHASHI MASAHIKE

Applicant(s): CENTRAL GLASS CO LTD

Requested Patent: JP2003313048 ←

Application Number: JP20020122772 20020424

Priority Number(s): JP20020122772 20020424

IPC Classification: C03C6/06; C03C4/00; C03C4/12

EC Classification:

Equivalents:

---

### Abstract

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2003-313048  
(P2003-313048A)

(43)公開日 平成15年11月6日(2003.11.6)

(51) Int.Cl.  
 C 03 C 6/06  
 // C 03 C 4/00  
 4/12

識別記号

F I  
 C 03 C 6/06  
 4/00  
 4/12

テーマコード(参考)  
4 G 0 6 2

審査請求 未請求 請求項の数 1 O.L. (全 4 頁)

(21)出願番号 特願2002-122772(P2002-122772)

(22)出願日 平成14年4月24日(2002.4.24)

(71)出願人 000002200  
 セントラル硝子株式会社  
 山口県宇部市大字沖宇部5253番地  
 (72)発明者 早川 直也  
 三重県松阪市大口町1510番地 セントラル  
 硝子株式会社硝子研究所内  
 (72)発明者 横尾 俊信  
 京都府宇治市菟道門ノ前31-1-120  
 (74)代理人 100108671  
 弁理士 西 義之

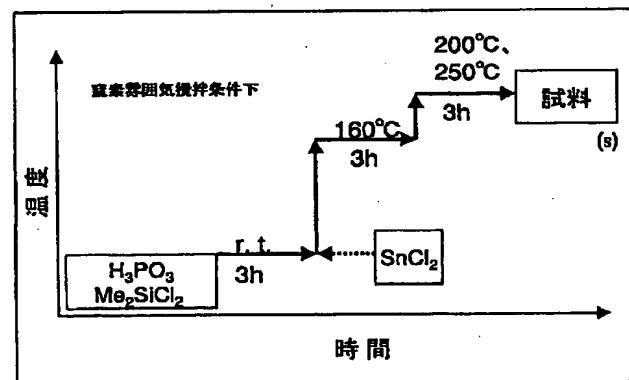
最終頁に続く

(54)【発明の名称】有機-無機ハイブリッド低融点ガラスに含有させた金属イオンの還元方法

## (57)【要約】

【課題】高温で加熱するための特殊な設備を用いることなく、低温でガラス中に含有した金属イオン、例えば価数が変わることによって光記憶材料として使用できる可能性がある希土類金属イオンを還元する。

【解決手段】出発原料としてアルキルクロロシラン( $R_xSiCl_{4-x}$ )および亜リン酸( $H_3PO_3$ )あるいはホウ酸 $H_2B_0_3$ などを出発原料とし、さらに塩化スズ等の金属塩化物を共存させて反応させ、有機-無機ハイブリッド低融点ガラスを合成する際に起こる、亜リン酸の不均化反応を利用して、180°C以上に加熱することで含有イオンを還元する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルキルクロロシランと亜リン酸を加熱反応させ有機一無機ハイブリッド低融点ガラスを製造する過程で180°C以上に加熱し、亜リン酸の不均化反応を利用して含有させた金属イオンを還元する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、低融点ガラスに代わる有機一無機ハイブリッド低融点ガラスの製造における、有機一無機ハイブリッドガラスに含有させた金属イオンの還元方法に関する。

【0002】 例えば、有機一無機ハイブリッドガラスの原料に希土類金属塩を含有させ得られる希土類金属イオンを還元し価数の異なるイオンとすると、短波長レーザ光発振用ガラスとなる。また、還元したガラスに線幅の狭いレーザ光を照射することにより、ホールバーニング現象（吸収スペクトルにホールが形成され、ホールの有無により情報を記録できる。理論上、1点に波長の数だけ情報を記録でき、波長軸を含めた3次元の記録が可能となる）が起き、高密度記録材料となる。

## 【0003】

【従来の技術】 ガラスに含有される金属イオンを還元する場合、これまで還元性雰囲気下、高温で処理をしなければならなかった。

【0004】 従来、ガラスに含有される金属イオンを還元する場合、還元性雰囲気中で高温に加熱し還元していた。

【0005】 例えば、希土類イオンであるサマリウムイオンを還元したガラスではホールバーニング現象が起きたことが知られ、その現象を利用することにより高密度記録材料が得られる可能性がある。平尾らは、ガラスに含有されたサマリウムイオンを還元するために、還元性雰囲気下、サマリウムイオンを含んだガラスを炭素坩堝に入れ1000°C以上に加熱し溶融させた（J. Non-Cryst. Solids 152, 267(1993)）。また、野上らはゾルゲル法で作製したサマリウムイオン含有ガラス中のサマリウムイオンを還元するために、水素雰囲気下、800°Cに加熱していた（J. Sol-gel Sci. Tech. 8, 867~870(1997)）。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、ガラスに含有される金属イオンを還元するに際し、高温での処理を必要としない還元方法を提供することを目的とする。

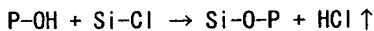
## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明は、アルキルクロロシランと亜リン酸を加熱反応させ有機一無機ハイブリッド低融点ガラスを製造する過程で180°C以上に加熱し、亜リン酸の不均化反応を利用して含有金属イオンを還元する方法である。

## 【0008】

【発明の実施の形態】 有機一無機ハイブリッド低融点ガ

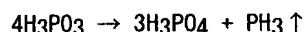
ラスの製造において、アルキルクロロシラン( $R_xSiCl_{4-x}$ )および亜リン酸( $H_3PO_3$ )などを出発原料とし、水を使用せずに反応させると、次に示す反応に基づいて高分子ガラス的低融点非晶質バルク体、即ち、有機一無機低融点ハイブリッドガラスを生成する。



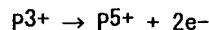
この反応では反応生成物であるHClがガスとして系外に放出されるため、反応は一方向にのみ進行し緻密なバルク体が形成される。

【0009】 また、亜リン酸を用いた系に、塩化スズ等の金属塩化物を共存させて反応させても同じく緻密な有機一無機低融点ハイブリッドガラスが製造でき、軟化点が上昇しより強固なガラスが得られる。他の金属塩化物を用いた場合でも、基本的な反応機構は同じである。

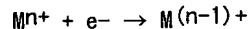
【0010】 合成の際、例えば亜リン酸は180°C以上で不均化反応を起こすことが知られている。



つまり



の酸化反応が起きる。このとき還元可能な金属イオンが共存すると



の反応が起き、含有金属イオンは還元されるこのようには、180°C以上、好ましくは200°C以上、更に好ましくは250°C程度の高温で有機一無機低融点ハイブリッドガラスの合成を行えば、該ガラス中の含有金属イオンは還元される。含有金属イオンの例としては、Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cuが挙げられる。

【0011】 本発明の有機一無機低融点ハイブリッドガラス中の金属イオンの還元方法の特徴を列挙すると次のようになる。

- ・非常に低温で還元処理できる。
- ・還元温度は180°C以上であり、還元処理時のエネルギーを抑制することができるため、環境負荷が小さい。
- ・特殊な還元処理設備を用いる必要がなく、水素などの危険性の高いガスも使用しなくて済む。

## 【0012】

【実施例】 以下の実施例により本発明を説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

## 実施例

出発原料には亜リン酸( $H_3PO_3$ )、ジメチルジクロロシラン( $Me_2SiCl_2$ )、塩化スズ( $SnCl_2$ )、塩化ユーロピウム( $EuCl_3$ )を用いる。作製サンプルの組成は $H_3PO_3 : Me_2SiCl_2 : SnCl_2 : EuCl_3 = 1.5 : 2 : 2 : 0.002$ とした。窒素雰囲気の反応装置中で亜リン酸にジメチルジクロロシランを加え、室温で3時間攪拌した。この段階で塩化スズ、塩化ユーロピウムを添加した。これを同じく窒素雰囲気下160°Cでさらに3時間加熱することによりガラスを均質化し、その後、含有イオンを還元する目

的で、一つは200°Cで3時間、もう一つは250°Cで3時間加熱処理することにより、最終生成物である有機-無機低融点ハイブリッドガラスの2個の試料を得た。2段階の加熱反応としたのは、より緻密なバルク体を得るためにある。

【0013】図1が、反応スキームである。

【0014】得られた有機-無機低融点ハイブリッドガラスの発光スペクトルを図2および図3に示す。

【0015】図2が、本発明の還元方法により、200°Cで加熱処理したユーロピウムイオン含有ガラスの発光スペクトルのグラフである。

【0016】一方、図3が、本発明の還元方法により、250°Cで加熱処理したユーロピウムイオン含有ガラスの発光スペクトルのグラフである。

【0017】含有イオンが還元されていれば、それに帰属される波長での発光がみられる。発光強度はその濃度に比例して強くなるため、含有イオンの還元状態がわかる。

【0018】200°Cで加熱処理した際の図2に示す発光スペクトルと、250°C処理した際の図3に示す発光スペクトルを比較すると、250°Cで処理すると発光ス

ペクトルのEu<sup>3+</sup>による614nmの吸収が殆どなく、Eu<sup>2+</sup>による375nmの発光スペクトルが大きく、還元反応がより進行していることがわかる。このガラスをレーザー発振用に用いれば、短波長レーザーが可能となる。

#### 【0019】

【発明の効果】本発明は、有機-無機ハイブリッド低融点ガラス合成時に、180°C以上に加熱し含有イオンを還元できる手法である。従来の、金属イオン含有ガラスを1000°C以上の高温に加熱する、または水素雰囲気下、800°Cに加熱して、金属イオンを還元する方法に比較して、低温で還元でき高温に耐えうる装置を用いる必要がない。

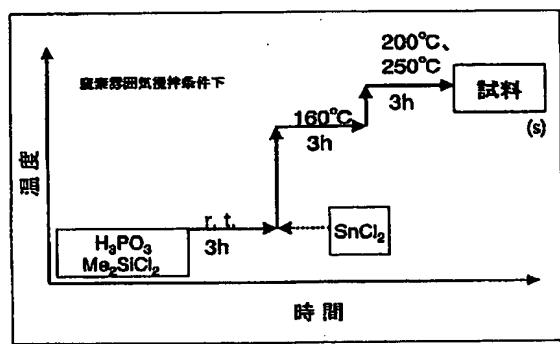
#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の還元方法の反応スキームである。

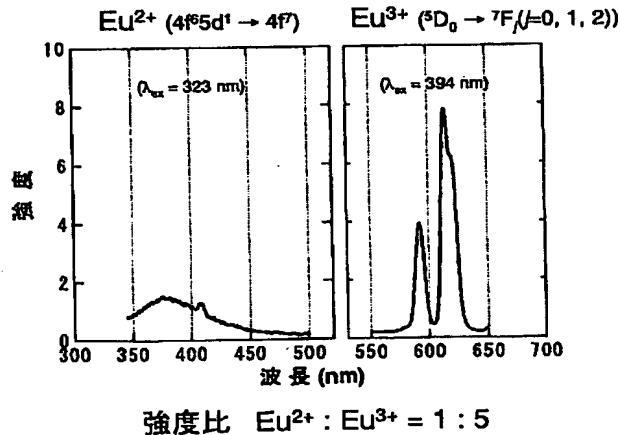
【図2】本発明の還元方法により、200°Cで処理したユーロピウムイオン含有ガラスの発光スペクトルである。

【図3】本発明の還元方法により、250°Cで処理したユーロピウムイオン含有ガラスの発光スペクトルである。

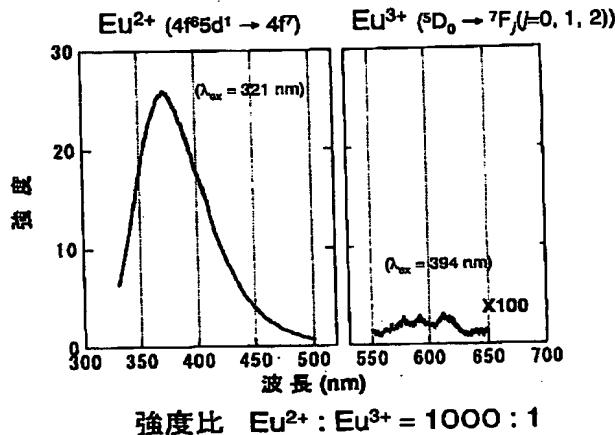
【図1】



【図2】



【図3】



## フロントページの続き

(72) 発明者 高橋 雅英  
京都府宇治五ヶ庄 京都大学職員宿舎1-  
113

(72) 発明者 新居田 治樹  
京都府宇治五ヶ庄 京都大学職員宿舎1-  
113

F ターム(参考) 4G062 AA01 AA04 AA18 BB01 BB09  
BB20 CC00 CC10 DA05 DB01  
DC01 DD04 DE01 DF01 EA01  
EA10 EB01 EC01 ED01 EE01  
EF01 EG01 FA01 FB01 FB02  
FC01 FD01 FE05 FF01 FF02  
FG01 FH01 FJ01 FK01 FL01  
FL02 GA01 GA10 GB01 GC01  
GD01 GE01 HH01 HH03 HH04  
HH05 HH07 HH08 HH09 HH10  
HH11 HH12 HH13 HH15 HH17  
HH20 JJ02 JJ03 JJ06 JJ07  
KK01 KK02 KK03 KK04 KK05  
KK06 KK07 KK08 KK10 MM04  
MM40 NN01 NN20 NN40 PP12